



①⑨ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 198 13 185 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 01 G 45/02**  
C 01 G 53/04  
C 01 G 51/04  
C 01 G 23/00  
H 01 M 4/40

⑦① Aktenzeichen: 198 13 185.2  
⑦② Anmeldetag: 25. 3. 98  
⑦③ Offenlegungstag: 3. 12. 98

DE 198 13 185 A 1

③⑩ Unionspriorität:

9-071604 25. 03. 97 JP  
9-347787 17. 12. 97 JP

⑦① Anmelder:

Mitsubishi Heavy Industries, Ltd., Tokio/Tokyo, JP

⑦④ Vertreter:

Meissner, Bolte & Partner, 80538 München

⑦② Erfinder:

Hasezaki, Kazuhiro, Nagasaki, JP; Motomura,  
Hikaru, Nagasaki, JP; Kamada, Masatomo,  
Nagasaki, JP

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Lithiummischoxiden und ihre Verwendung in Lithiumbatterien

⑤⑦ Es wird ein Verfahren zur Herstellung von als Elektrodenmaterialien für Li-Batterien verwendeten Li-Mischoxiden, die Li und ein oder mehrere Elemente M enthalten (worin M ein oder mehrere Elemente ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Mn, Ni, Co, Fe, V, Ti, Sc, Y und Al bedeutet), dadurch gekennzeichnet, daß man eine Ausgangsmaterialmischung, in der eine Verbindung als Li-Quelle und eine Verbindung als M-Quelle in einem bestimmten Verhältnis von Li zu M gemischt sind, in einer inerten Atmosphäre pulverisiert und mischt, wodurch eine chemische Umsetzung verursacht wird, und das Pulverisieren, Mischen und Umsetzenlassen fortsetzt, bis kein Ausgangsmaterial mehr festgestellt wird, und anschließend eine Hitzebehandlung durchführt.

DE 198 13 185 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Herstellungsverfahren für Li-Mischoxide, die als Elektrodenmaterialien in Li-Batterien verwendet werden.

Die vorliegende Anmeldung basiert auf Japanischen Patentanmeldungen (Japanische Patentanmeldung Nr. HEI 9-71604, Japanische Patentanmeldung Nr. HEI 9-347787), und der Inhalt dieser Japanischen Patentanmeldungen umfaßt einen Teil der vorliegenden Patentanmeldung.

Üblicherweise werden die Li-Mischoxide, die als Elektrodenmaterialien in Li-Batterien (Lithiumionen-Batterien) verwendet werden, wie z. B. LiMn-Mischoxide, LiNi-Mischoxide oder ähnliche, nach einem Verfahren hergestellt, das als Schmelzimpregniervverfahren bezeichnet wird.

Ein LiMn-Mischoxid mit der Zusammensetzung  $\text{Li}_{0,33}\text{MnO}_4$  wird z. B. nach dem folgenden Verfahren hergestellt: Zuerst wird Lithiumnitrat ( $\text{LiNO}_3$ ) und Mangan(IV)-oxid ( $\text{MnO}_2$ ) mit einer spezifischen Oberfläche von 20 m<sup>2</sup>/g oder mehr ausgewogen und so gemischt, daß ein Verhältnis von Li : Mn = 1 : 3 erhalten wird, und auf diese Weise eine Ausgangsmaterialmischung erhalten. Danach wird diese Rohmaterialmischung ca. 5 Stunden lang bei einer Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes für  $\text{LiNO}_3$  von 260°C (üblicherweise bei ca. 300°C) erhitzt. Aufgrund dieses Erhitzens wird  $\text{MnO}_2$  in der geschmolzenen Ausgangsmaterialmischung mit  $\text{LiNO}_3$  imprägniert. Nach diesem Erhitzen wird die Ausgangsmaterialmischung als Reaktionsmischung bezeichnet. Diese Reaktionsmischung wird während eines Zeitraums von 10 Stunden in einer Stickstoffatmosphäre bei einer Temperatur von 350°C erhitzt, wodurch  $\text{NO}_x$ -Gas aus der Reaktionsmischung freigesetzt wird, und  $\text{Li}_{0,33}\text{MnO}_4$  erhalten wird.

Ein LiMn-Mischoxid mit der Zusammensetzung  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  wird auf die folgende Weise hergestellt: Zuerst werden Mangan(IV)-oxid und Lithiumnitrat so gemischt, daß ein Verhältnis Li : Mn = 1 : 2 erhalten wird, und auf diese Weise wird eine Ausgangsmaterialmischung hergestellt. Danach wird die Ausgangsmaterialmischung auf gleiche Weise wie vorstehend beschrieben erhitzt, und das in der Ausgangsmaterialmischung  $\text{MnO}_2$  wird mit dem vorhandenen  $\text{LiNO}_3$  imprägniert. Danach wird die erhaltene Reaktionsmischung während 10 Stunden in einer Stickstoffatmosphäre bei einer Temperatur von 650°C erhitzt, und durch Freisetzung von  $\text{NO}_x$ -Gas wird  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  erhalten.

Andere Li-Mischoxide werden nach dem folgenden Verfahren hergestellt: Zuerst wird ein Li-Oxid und ein Mischoxidpulver von Co, Ni, Mn oder dergleichen, oder ein Carbonat von Co, Ni, Mn oder dergleichen, zur Herstellung einer Ausgangsmaterialmischung in einem bestimmten Molverhältnis gemischt. Danach wird diese Ausgangsmaterialmischung auf ca. 700°C erhitzt. Die erhaltene Reaktionsmischung wird wieder pulverisiert und gemischt und einer Hitzebehandlung unterworfen. Dieses Verfahren der Pulverisierung, des Mischens und der Wärmebehandlung wird wiederholt, und ein bestimmtes Li-Mischoxid erhalten.

Im Verfahren, das wie vorstehend beschrieben  $\text{LiNO}_3$  als Ausgangsmaterial verwendet, wird in der Endstufe des Herstellungsverfahrens  $\text{NO}_x$ -Gas freigesetzt. In diesem Verfahren sind Vorrichtungen zur Entfernung des  $\text{NO}_x$ -Gases erforderlich, und deshalb war die Herstellung von Li-Mischoxiden in großem Maßstab extrem schwierig. Außerdem war es notwendig, als anderes Ausgangsmaterial Mn-Oxide mit einer großen spezifischen Oberfläche zu verwenden.

Außerdem war es in dem Verfahren, das Li-Oxide als Ausgangsmaterial verwendet, notwendig, die Wärmebehandlung bei hohen Temperaturen wiederholt durchzuführen. Da Li jedoch dazu tendiert, bei hohen Temperaturen zu

verdampfen, war es schwierig, Li-Mischoxide mit der gewünschten Zusammensetzung zu erhalten. Außerdem wurden in der Kristallstruktur der erhaltenen Li-Mischoxide Fehlstellen ausgebildet, wodurch unerwünscht große Variationen in ihren elektrischen Eigenschaften auftraten.

Auf der Grundlage der vorstehend beschriebenen Sachlage, wurde die vorliegende Erfindung geschaffen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Herstellungsverfahren für Li-Mischoxide bereitzustellen, das keine Ausgangsmaterialien mit großer Oberfläche erfordert.

Weitere Aufgabenstellung der vorliegenden Erfindung ist es, ein Herstellungsverfahren für Li-Mischoxide bereitzustellen, bei dem keine Freisetzung von  $\text{NO}_x$ -Gas während des Herstellungsverfahrens verursacht wird.

Eine weitere Aufgabenstellung der vorliegenden Erfindung ist es, ein Herstellungsverfahren für Li-Mischoxide bereitzustellen, mit dem Li-Mischoxide mit einer stabilen Zusammensetzung durch Hitzebehandlung bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen erhalten werden können.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Li-Mischoxiden nach Anspruch 1, 5, 8, 10 und 11. Bevorzugte Ausführungsformen dieses Verfahrens sind Gegenstand der Ansprüche 2, 3, 4, 6, 7 und 9.

Weiterer Gegenstand ist auch die Verwendung eines erfindungsgemäß erhältlichen Li-Mischoxids als Elektrodenmaterial in Lithiumbatterien.

Nach der vorliegenden Erfindung wird eine Ausgangsmaterialmischung, in der eine Li-Verbindung als Li-Quelle und eine M-Verbindung als M-Quelle (worin M ein oder mehrere Elemente ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Mn, Ni, Co, Fe, V, Ti, Sc, Y und Al bedeutet), die als eine Quelle für die Elementmischung  $\text{M/Li}$  dienen, in einem bestimmten Verhältnis gemischt sind, pulverisiert und in einer Inertgasatmosphäre gemischt, wodurch eine chemische Umsetzung verursacht wird, und das Pulverisieren, Mischen und die Umsetzung werden fortgesetzt, bis keine Ausgangsmaterial mehr festgestellt werden kann, und danach wird eine Hitzebehandlung durchgeführt.

Erfindungsgemäß ist es möglich, Li-Mischoxide mit der vorgegebenen Zusammensetzung  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  oder  $\text{LiNiO}_2$ , oder einer ähnlichen Zusammensetzung, zu erhalten, indem man einfach eine chemische Umsetzung durch Pulverisieren und Mischen durchführt, und dann eine Hitzebehandlung anschließt.

Erfindungsgemäß werden Nitratverbindungen nicht als Ausgangsmaterial verwendet, weshalb  $\text{NO}_x$ , das für Menschen sehr schädlich ist, nicht gebildet wird. Aus diesem Grund kann die vorliegende Erfindung zur Herstellung in großem Maßstab dienen, und trägt zum Umweltschutz bei.

Erfindungsgemäß ist es außerdem möglich, Li-Mischoxide, die als Elektroden in Li-Batterien verwendet werden, bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen zu synthetisieren, wodurch die Verdampfung des Lithiums während der Hitzebehandlung unterdrückt wird. Es treten deshalb auch keine Fehlstellen in der Kristallstruktur der Ni-Mischoxide auf. Aus diesem Grund verläuft das Dotieren und Entdotieren der Li-Ionen in das/aus dem Li-Mischoxid während der Ladung und Entladung glatt ab, und es wird ein Elektrodenmaterial für Li-Batterien erhalten, das eine hohe Kapazität und hervorragende Zykluseigenschaften besitzt.

Fig. 1 zeigt die Ergebnisse der Röntgenstrahlbeugung von  $\text{Li}_{0,33}\text{MnO}_2$  des Ausführungsbeispiels 1.

Fig. 2 zeigt die Ergebnisse der Röntgenstrahlbeugung von  $\text{Li}_{0,33}\text{MnO}_2$  des Ausführungsbeispiels 1.

Fig. 3 zeigt die Ergebnisse der Röntgenstrahlbeugung von  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  des Ausführungsbeispiels 4.

Fig. 4 zeigt die Ergebnisse der Röntgenstrahlbeugung von  $\text{LiCoO}_2$  des Ausführungsbeispiels 4.

Fig. 5 zeigt die Ergebnisse der Röntgenstrahlbeugung von  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  des Ausführungsbeispiels 5.

Fig. 6 zeigt die Ergebnisse eines Ladungs- und Entladungs-Tests einer Li-Sekundärbatterie, die das im Ausführungsbeispiel 2 erhaltene  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  als Anodenmaterial verwendet.

Fig. 7 zeigt die Ergebnisse eines Ladungs- und Entladungs-Tests einer Li-Sekundärbatterie, die unter Verwendung des im Ausführungsbeispiel 4 erhaltenen  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  als Anodenmaterial hergestellt wurde.

Im erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren für zusammengesetzte Li-Oxide (Mischoxide) ist es möglich, metallisches Lithium (Li), Lithiumoxid ( $\text{Li}_2\text{O}$ ), Lithiumhydroxid ( $\text{LiOH}$  oder  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ), Lithiumcarbonat ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ), oder ähnliche Verbindungen als Verbindung für die Li-Quelle zu verwenden, die das Ausgangsmaterial für das Li-Mischoxid bildet. Bevorzugt ist insbesondere die Verwendung von Lithiumhydroxid ( $\text{LiOH}$  oder  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) als Li-Quelle. Durch Verwendung von Lithiumhydroxid ist es möglich, die Emission von  $\text{NO}_x$ -Gas während des Herstellungsverfahrens zu vermeiden. Wie nachfolgend beschrieben ist es außerdem nur notwendig, im Fall der  $\text{Li}_{0,33}\text{MnO}_2$ -Struktur eine Hitzebehandlung bei  $350^\circ\text{C}$  oder darunter durchzuführen, weshalb die Verwendung von Lithiumhydroxid ( $\text{LiOH}$ ), das kein Kristallwasser enthält, besonders bevorzugt ist.

Als Ausgangsmaterial für die Li-Mischoxide kann irgendeine Verbindung als M-Quelle verwendet werden, sofern sie bei der nachfolgenden Hitzebehandlung keine schädlichen Gase entwickelt.

Beispiele für als M-Quelle bevorzugte Verbindungen umfassen, als Beispiel für Mn-Quellen, metallisches Mangan (Mn), Mangan(IV)-oxid ( $\text{MnO}_2$ ) und Manganoxyhydroxid [ $\text{MnO}(\text{OH})$ ] und ähnliche Verbindungen.

Beispiele für als M-Quelle bevorzugte Verbindungen, die als Ni-Quellen dienen, umfassen metallisches Nickel (Ni), Nickel(II)-oxid ( $\text{NiO}$ ) und Nickel(II)-hydroxid [ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ].

Beispiele für als M-Quelle bevorzugte Verbindungen, die als Co-Quellen dienen, umfassen metallisches Cobalt (Co) und Cobalt(II)-oxid ( $\text{CoO}$ ).

Beispiele für als M-Quelle bevorzugte Verbindungen, die als Fe-Quellen dienen, umfassen metallisches Eisen (Fe) und Eisenoxide ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

Beispiele für als M-Quelle bevorzugte Verbindungen, die als V-Quellen dienen, umfassen metallisches Vanadium (V) und Vanadiumoxide ( $\text{VO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{VO}_2$  und  $\text{V}_5\text{O}_{15}$ ).

Beispiele für als M-Quelle bevorzugte Verbindungen, die als Ti-Quellen dienen, umfassen metallisches Titan (Ti) und Titanoxid ( $\text{TiO}_2$ ).

Beispiele für als M-Quelle bevorzugte Verbindungen, die als Sc-Quellen dienen, umfassen metallisches Scandium (Sc) und Scandiumoxide ( $\text{ScO}$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ).

Beispiele für als M-Quelle bevorzugte Verbindungen, die als Y-Quellen dienen, umfassen metallisches Yttrium (Y) und Yttriumoxid ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ).

Beispiele für als M-Quelle bevorzugte Verbindungen, die als Al-Quellen dienen, umfassen metallisches Aluminium (Al) und Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Im erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren für Li-Mischoxide werden die Li-Mischoxide nach den folgenden Verfahren hergestellt.

Als erstes wird eine als Li-Quelle dienende Verbindung, wie z. B. das vorstehend beschriebene Lithiumhydroxid (das hydratisiert sein kann) mit einer als M-Quelle dienenden Verbindung, wie z. B. Mangan(IV)-oxid, Nickel(II)-oxid, oder ähnliche Verbindungen, so gemischt, daß ein bestimmtes Molverhältnis (Atomverhältnis) erzielt wird, wodurch die Ausgangsmaterialmischung erhalten wird.

Dann wird durch eine kräftiges Pulverisieren und Mi-

schen der Ausgangsmaterialmischung verursacht, daß die Li-Quelle und die M-Quelle chemisch miteinander reagieren (mechanische Legierbehandlung). Das Pulverisieren und Mischen müssen unter Verwendung einer Pulverisier- und Mischmaschine, wie z. B. einer Schwingmühle, einer Walzenmühle, eines Atritors, einer Planetenkugelmühle und dergleichen ausreichend durchgeführt werden.

Durch dieses Pulverisieren und Mischen wird die Reaktionsoberfläche, insbesondere des Mn-Oxid-Ausgangsmaterials, erhöht. Gleichzeitig wird als Ergebnis der Kollisionsenergie des Ausgangsmaterialpulvers eine chemische Umsetzung gefördert. Im erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren für Li-Mischoxide ist es deshalb nicht notwendig, Ausgangsmaterialien mit einer großen spezifischen Oberfläche zu verwenden. Durch das Pulverisieren des Mn-Oxids wird die effektive Oberfläche des Mn-Oxids erhöht. Durch die als Ergebnis des heftigen Pulverisierens und Mischens erzeugte Wärme wird außerdem ein Li-Mischoxid erzeugt.

Beim Pulverisieren und Mischen unterliegt das Ausgangsmaterial einer chemischen Umsetzung, die bis zur Herstellung einer nicht-kristallinen Phase oder des gewünschten Li-Mischoxids ohne restliches Ausgangsmaterial fortgesetzt wird.

Die Standards zur Herstellung der Pulvernischung werden auf die folgende Weise festgelegt: Zuerst wird die durch Pulverisieren und Mischen erhaltene Reaktionsmischung einer Röntgenstrahlbeugungsanalyse unterworfen. Nach den Ergebnissen dieser Analyse wird, wenn noch Ausgangsmaterial vorhanden ist, das Pulverisieren und Mischen wiederholt. Das Pulverisieren und Mischen wird so lange fortgesetzt, bis durch Röntgenstrahlbeugung kein Ausgangsmaterial mehr feststellbar ist.

Das Pulverisieren und Mischen wird also so lange fortgesetzt, bis entweder ein breiter Beugungsspeak auftritt, der eine nicht-kristalline Substanz anzeigt, oder der Beugungsspeak des gewünschten Li-Mischoxids auftritt.

Es ist unwahrscheinlich, daß die chemische Umsetzung in Gegenwart einer Sauerstoff-enhaltenden Atmosphäre verläuft, weshalb es notwendig ist, diese Maßnahmen in einer inerten Atmosphäre aus Argon, Stickstoff oder ähnlichen Gasen durchzuführen.

Es gibt Fälle, in denen als Ergebnis der während des Pulverisierens und Mischens gebildeten Wärme die Temperatur der Reaktionsmischung zu hoch wird, und kein Li-Mischoxid mit der gewünschten Zusammensetzung erhalten werden kann. Am Beispiel der  $\text{Li}_{0,33}\text{MnO}_2$ -Zusammensetzung werden, wenn die Temperatur während der Herstellung  $350^\circ\text{C}$  übersteigt, von  $\text{Li}_{0,33}\text{MnO}_2$  verschiedene Li-Mn-Oxide erhalten. Es ist deshalb bevorzugt, beim Pulverisieren und Mischen während der Herstellung des Li-Mischoxids einen geeigneten Kühlmechanismus vorzusehen, z. B. eine Wasserkühlung.

Zum Zeitpunkt, bei dem das Pulverisieren und das Mischen beendet werden, ist die Reaktionsmischung in Li-Mischoxid übergegangen; es werden jedoch auch Kristallwasser oder thermodynamisch instabile Substanzen (amorphe Li-Mischoxide) gebildet. Dieses Kristallwasser oder die thermodynamisch instabilen Substanzen tendieren dazu, die Eigenschaften der Li-Batterie zu beeinträchtigen (zu verschlechtern). Deshalb ist die Entfernung von Kristallwasser und die Umwandlung thermodynamisch instabiler Substanzen in stabile Substanzen durch Hitzebehandlung erforderlich.

Diese Hitzebehandlung wird durchgeführt, indem man die durch Pulverisieren und Mischen erhaltene Mischung während eines Zeitraums im Bereich von 1 bis 30 Stunden bei einer bestimmten Temperatur hält. Durch eine solche Hitzebehandlung wird das Kristallwasser im Li-Mischoxid

entfernt. Aufgrund dieser Hitzebehandlung wird außerdem die Kristallisation des Li-Mischoxids gefördert, und es kann ein Li-Mischoxid mit gleicher Qualität und mit der gewünschten Zusammensetzung erhalten werden.

Die Temperatur der Hitzebehandlung kann in Übereinstimmung mit der gewünschten Art des Mischoxids geeignet eingestellt werden. Im Fall der Herstellung einer  $\text{Li}_{0,33}\text{MnO}_2$ -Zusammensetzung liegt z. B. die Temperatur der Hitzebehandlung vorzugsweise im Bereich von 100 bis  $350^\circ\text{C}$ . Für  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiCoO}_2$  oder  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ -Zusammensetzungen ist ein Bereich von 450 bis  $750^\circ\text{C}$  zweckmäßig.

Wenn die Temperatur der Hitzebehandlung nicht innerhalb solcher Bereiche liegt, treten Fälle auf, in denen ein Li-Mischoxid mit der gewünschten Zusammensetzung nicht erhalten werden kann, weshalb dies nicht bevorzugt ist.

Wenn ein Li-Mischoxid erfindungsgemäß hergestellt wird, sind die Einflüsse der Atmosphäre während der Hitzebehandlung auf die Eigenschaften des Li-Mischoxids vernachlässigbar. Es ist deshalb im allgemeinen nicht erforderlich, diese Atmosphäre zu regulieren.

Abhängig von der Art des Li-Mischoxids können sich jedoch die Atmosphären, die bevorzugt sind, unterscheiden, weshalb die Atmosphären geeignet ausgewählt werden sollten. Im Falle einer  $\text{Li}_{0,33}\text{MnO}_2$ -Zusammensetzung oder  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Zusammensetzung ist es z. B. unter Verwendung einer Inertgasatmosphäre möglich, eine Verbesserung der Eigenschaften der resultierenden Substanz zu erhalten, wie z. B. eine leichte Erhöhung der Entladungskapazität. Im Falle einer  $\text{LiNiO}_2$ -Zusammensetzung ist es außerdem bevorzugt, die Hitzebehandlung in einer Sauerstoffatmosphäre durchzuführen. Im Falle einer  $\text{LiCoO}_2$ -Zusammensetzung und einer  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ -Zusammensetzung ist es außerdem bevorzugt, die Hitzebehandlung in der Umgebungsatmosphäre durchzuführen.

Es ist nicht besonders erforderlich, den Druck während des Hitzebehandlungsverfahrens zu regulieren. Durch Erhöhung des Druckes ist es jedoch möglich, die Umsetzung, mit der das gewünschte Li-Mischoxid gebildet wird, zu beschleunigen. Durch Erhöhung des Drucks während der Hitzebehandlung ist es deshalb möglich, die Dauer der Hitzebehandlung zu verkürzen.

Die Elemente, die im Mischoxid zusammen mit Lithium vorhanden sind, sind nicht auf eine bestimmte Elementart beschränkt. Mit dem erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren für Li-Mischoxide können Oxide hergestellt werden, in denen eine Vielzahl von Elementen im Mischoxid vorhanden sind, wie z. B.  $\text{LiMn}_{1,6}\text{Co}_{0,2}\text{O}$ ,  $\text{LiFeMnVO}_3$  und dergleichen.

Die mittels des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens für Li-Mischoxide erhaltenen Li-Mischoxide haben hervorragende Eigenschaften zur Verwendung als Elektrodenmaterial für Li-Batterien. Insbesondere besitzen  $\text{Li}_{0,33}\text{MnO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiCoO}_2$  und ähnliche Verbindungen geeignete Eigenschaften für Anodenmaterialien. Außerdem ist es auch möglich, das Verfahren anzuwenden, um Materialien zu erhalten, die als Kathoden verwendet werden können, wie z. B.  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ .

#### Ausführungsbeispiel 1

Unter Verwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens wurde ein LiMn-Mischoxid ( $\text{Li}_{0,33}\text{MnO}_2$ ) hergestellt.

Zuerst wurde LiOH als Li-Quelle, und  $\text{MnO}_2$  als M-Quelle hergestellt. Es war nicht erforderlich,  $\text{MnO}_2$  mit einer großen spezifischen Oberfläche zu verwenden.

Das  $\text{MnO}_2$  (mit einer spezifischen Oberfläche von  $0,1 \text{ m}^2/\text{g}$  oder weniger) und das LiOH wurden ausgewogen

und gemischt, um ein Verhältnis von Li : Mn = 1 : 3 (Atomverhältnis) zu erhalten. Diese Ausgangsmaterialmischung wurde in eine Schwingmühle aus rostfreiem Stahl mit einem Inhalt von 2000 ml gegeben, die mit Argongas gefüllt war. Als nächstes wurde der Druck in der Schwingmühle auf 0,1 Pa reduziert. Außerdem wurde Argongas mit einer Reinheit von 4N (eine Reinheit von 99,99%) in die Schwingmühle eingeführt und der Druck innerhalb der Schwingmühle auf 0,1 MPa eingestellt.

Die Menge der in die Mühle eingebrachten Ausgangsmaterialmischung betrug 100 g. In die Schwingmühle wurden Mahlkugeln (aus besonders stabilisiertem Zirkoniumoxid) gegeben. Das Gewichtsverhältnis der Mahlkugeln zur Ausgangsmaterialmischung betrug 40 : 1.

Die Schwingmühle wurde in Schwingung versetzt, und die Ausgangsmaterialien pulverisiert und gemischt, wobei eine chemische Umsetzung auftrat. Die Umsetzung wurde unter Kühlung der Schwingmühle in einer Weise, daß die Temperatur des Ausgangsmaterials  $350^\circ\text{C}$  nicht überstieg, fortgesetzt. Die chemische Umsetzung wurde 30 Stunden lang durchgeführt. Aufgrund der durch das Pulverisieren und Mischen eingeleiteten chemischen Umsetzung war es möglich, das gewünschte  $\text{Li}_{0,33}\text{MnO}_2$  zu erhalten. Die Ergebnisse der Röntgenstrahlbeugung dieses  $\text{Li}_{0,33}\text{MnO}_2$  sind in Fig. 1 dargestellt. Da die chemische Umsetzung als Ergebnis eines ausreichenden Pulverisierens und Mischens auftrat, wurde der zwischenmolekulare Abstand der  $\text{Li}_{0,33}\text{MnO}_2$ -Moleküle irregulär, wodurch sich ein nicht-kristalliner Zustand ergab.

Die Beugungsspeaks der Ausgangsmaterialien LiOH und  $\text{MnO}_2$  sind in Fig. 1 nicht angegeben.

Nach Pulverisieren und Mischen wurde das gebildete nichtkristalline  $\text{Li}_{0,33}\text{MnO}_2$  einer Hitzebehandlung unterworfen. Die Hitzebehandlung wurde während eines Zeitraums von 3 Stunden in einer Stickstoffatmosphäre bei einer Temperatur von  $350^\circ\text{C}$  durchgeführt. Durch diese Hitzebehandlung wurde das gewünschte  $\text{Li}_{0,33}\text{MnO}_2$  erhalten. Die Ergebnisse der Röntgenstrahlbeugung des  $\text{Li}_{0,33}\text{MnO}_2$  nach der Hitzebehandlung sind in Fig. 2 angegeben.

#### Ausführungsbeispiel 2

Unter Verwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens wurde ein LiMn-Mischoxid ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) hergestellt.

Zuerst wurde LiOH·H<sub>2</sub>O als Li-Quelle und  $\text{MnO}_2$  (mit einer spezifischen Oberfläche von  $0,1 \text{ m}^2/\text{g}$  oder weniger) als M-Quelle hergestellt.

100 g einer Ausgangsmaterialmischung, in der 19,4 g Lithiumhydroxid-Monohydrat ( $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) mit 80,6 g Mangant(IV)-oxid ( $\text{MnO}_2$ ) (Li : Mn = 1 : 2) gemischt sind, wurden in eine Schwingmühle aus rostfreiem Stahl mit einem Innenvolumen von 2000 ml gegeben. In die Schwingmühle wurden Mahlkugeln aus partiell stabilisiertem Zirkoniumoxid ( $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ ) eingeführt. Das Gewichtsverhältnis von Mahlkugeln zu Ausgangsmaterialmischung betrug 40 : 1.

Der Druck innerhalb der Schwingmühle wurde auf 0,1 Pa reduziert. Außerdem wurde Argongas mit einer Reinheit von 4N in die Schwingmühle eingeführt und im Inneren der Schwingmühle ein Druck von 0,1 MPa eingestellt.

Die Schwingmühle wurde in Schwingung versetzt, und als Ergebnis des Pulverisierens und Mischens fand eine chemische Umsetzung statt. Die Umsetzungsdauer betrug 30 Stunden.

Nach Beendigung der aus dem Pulverisieren und Mischen resultierenden Umsetzung wurde eine Hitzebehandlung durchgeführt, um in LiMn-Mischoxid vorhandenes Kristallwasser zu entfernen und die Kristallisation zu fördern. Die Hitzebehandlung wurde während eines Zeitraums von

3 Stunden in einer Stickstoffatmosphäre bei einer Temperatur von 650°C durchgeführt. Auf diese Weise wurde  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  erhalten.

#### Ausführungsbeispiel 3

Unter Verwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens wurde ein  $\text{LiNi}$ -Mischoxid ( $\text{LiNiO}_2$ ) hergestellt.

Zuerst wurde  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  als Li-Quelle, und  $\text{Ni(OH)}_2$  als M-Quelle hergestellt.

100 g der Ausgangsmaterialmischung, in der 31,4 g Lithiumhydroxid-Monohydrat ( $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) mit 68,6 g Nickel(II)-hydroxid [ $\text{Ni(OH)}_2$ ] ( $\text{Li} : \text{Ni} = 1 : 1$ ) gemischt waren, wurden in eine Schwingmühle aus rostfreiem Stahl mit einem Innenvolumen von 2000 ml gegeben. Außerdem wurden Mahlkugeln aus partiell stabilisiertem Zirkoniumoxid ( $\text{ZrO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ ) in die Schwingmühle eingeführt. Das Gewichtsverhältnis von Mahlkugeln zu Ausgangsmaterialmischung betrug 40 : 1.

Der Druck im Inneren der Schwingmühle wurde auf 0,1 Pa verringert. Außerdem wurde Argongas mit einer Reinheit von 4N in die Schwingmühle eingeführt, und der Druck in der Schwingmühle wurde auf 0,1 MPa eingestellt.

Dann wurde die Schwingmühle in Schwingung versetzt, und als Ergebnis des Pulverisierens und Mischens fand eine chemische Umsetzung statt. Die Umsetzungsdauer betrug 30 Stunden.

Nach Beendigung der aus dem Pulverisieren und Mischen resultierenden Umsetzung wurde eine Hitzebehandlung durchgeführt, um im  $\text{LiNi}$ -Mischoxid vorhandenes Kristallwasser zu entfernen und um die Kristallisation zu fördern. Die Hitzebehandlung wurde während eines Zeitraums von 3 Stunden in einer Sauerstoffatmosphäre bei einer Temperatur von 700°C durchgeführt. Auf diese Weise wurde  $\text{LiNiO}_2$  erhalten.

#### Ausführungsbeispiel 4

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wurden Li-Mischoxide ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiNiO}_2$  und  $\text{LiCoO}_2$ ) hergestellt.

Zuerst wurde Lithiumhydroxid und Mangan(IV)-oxid gemischt, um ein bestimmtes Molverhältnis ( $\text{Li} : \text{Mn} = 1 : 2$ ) herzustellen. Diese Ausgangsmaterialmischung wurde in einen Behälter aus rostfreiem Stahl gegeben, in den Zirkoniumoxid-Kugeln gegeben wurden. Als nächstes wurde die Atmosphäre im Behälter durch Argongas ersetzt. Dieser Behälter wurde unter Verwendung eines Walzenmischers in Vibration versetzt, und das Pulverisieren und Mischen wurde während eines Zeitraums von 300 Stunden durchgeführt. Auf diese Weise wurde eine amorphe Reaktionsmischung erhalten. Als nächstes wurde die Reaktionsmischung einer Hitzebehandlung unterworfen. Die Hitzebehandlung wurde während eines Zeitraums von 3 Stunden in Umgebungsatmosphäre bei 450°C oder 750°C durchgeführt. Auf diese Weise wurde  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  mit Spinellstruktur erhalten. In Fig. 3 sind die Ergebnisse der Röntgenstrahlbeugung des einer Wärmebehandlung bei 750°C unterworfenen  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  angegeben.

Anstelle des vorstehend beschriebenen Mangan(IV)-oxids wurden Nickel(II)-oxid und Kobalt(II)-oxid mit dem Lithiumhydroxid gemischt. Diese Ausgangsmaterialmischungen wurden dem gleichen Verfahren unterworfen und  $\text{LiNiO}_2$  und  $\text{LiCoO}_2$  erhalten. Die Fig. 4 zeigt ein Röntgenstrahlbeugungsdiagramm von  $\text{LiCoO}_2$  (das einer Wärmebehandlung bei 750°C unterworfen wurde).

#### Ausführungsbeispiel 5

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wurde ein  $\text{LiTi}$ -Mischoxid ( $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ ) hergestellt.

5 Zuerst wurde Lithiumhydroxid und Titanoxid so gemischt, daß ein bestimmtes Molverhältnis ( $\text{Li} : \text{Ti} = 1 : 2$ ) erhalten wurde. Diese Ausgangsmaterialmischung wurde in einen Behälter aus rostfreiem Stahl, der Zirkoniumoxid-Kugeln enthielt, gegeben. Als nächstes wurde die Atmosphäre im Behälter durch Argongas ersetzt. Der Behälter wurde unter Verwendung eines Walzenmischers in Vibration gesetzt und das Pulverisieren und Mischen während eines Zeitraums von 300 Stunden durchgeführt. Auf diese Weise wurde eine amorphe Reaktionsmischung erhalten. Diese Reaktionsmischung wurde einer Hitzebehandlung unterworfen. Die Hitzebehandlung wurde während eines Zeitraums von 3 Stunden in Umgebungsatmosphäre bei einer Temperatur von 650°C durchgeführt. Auf diese Weise wurde  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  erhalten. Die Fig. 5 zeigt das Röntgenstrahlbeugungsdiagramm des  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ .

#### Versuchsbeispiel 1

Unter Verwendung von Anoden, die in den Ausführungsbeispielen 1 bis 3 hergestellten Li-Mischoxide enthalten, wurden Lithiumionen-Batterien hergestellt, und mit ihnen wurden Ladungs- und Entladungs-Tests durchgeführt.

Es wurden je 50 mg des  $\text{Li}_{0,33}\text{MnO}_2$  gemäß Ausführungsbeispiel 1, des  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  gemäß Ausführungsbeispiel 2 und des  $\text{LiNiO}_2$  gemäß Ausführungsbeispiel 3 hergestellt. Dann wurden die Lithium-Mischoxide zusammen mit 30 mg leitfähigem Bindemittel geknetet und in die Form einer Folie gebracht. Das folienförmige  $\text{Li}_{0,33}\text{MnO}_2$  wurde in Kontakt mit einem Gitter aus rostfreiem Stahl gepreßt und auf diese Weise eine Anode ausgebildet. Das folienförmige  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  und  $\text{LiNiO}_2$  wurden in Kontakt mit einem Aluminiumgitter verpreßt und Anoden ausgebildet.

Die Kathoden wurden durch Verpressen von metallischem Lithium in Kontakt mit einem rostfreien Stahlnetz hergestellt.

Eine Lösung von  $\text{LiPF}_6$  in einer Konzentration von 1  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  in Ethylencarbonat und Diethylcarbonat (Volumenverhältnis von 1 : 1) wurde als Elektrolytlösung verwendet.

Der Ladungs/Entladungs-Test wurde unter solchen Bedingungen durchgeführt, daß die Ladungs/Entladungs-Stromdichte 0,4  $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  (40 mA/g) betrug und die Spannung im Bereich von 3,3–4,5 V war. Die Ergebnisse der nach 5 Zyklen erhaltenen Entladungskapazität sind in Tabelle 1 angegeben.

Aus Tabelle 1 ist es ersichtlich, daß das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte  $\text{Li}_{0,33}\text{MnO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  und  $\text{LiNiO}_2$  Entladungskapazitäten besaßen, die mit denen durch konventionelle Verfahren hergestellten äquivalent waren. Daraus ist es ersichtlich, daß diese Li-Mischoxide hervorragende Eigenschaften zur Verwendung als Elektrodenmaterialien für Lithiumionen-Batterien besitzen.

Tabelle 1

Patentansprüche

Probe	Entladungskapazität (mAh/g)	
Erfindungsgemäße $\text{Li}_{0,33}\text{MnO}_2$ -Elektrode	175	5
Erfindungsgemäße $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Elektrode	120	
Erfindungsgemäße $\text{LiNiO}_2$ -Elektrode	169	10
Konventionelle $\text{Li}_{0,33}\text{MnO}_2$ -Elektrode	170	
Konventionelle $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Elektrode	120	15
Konventionelle $\text{LiNiO}_2$ -Elektrode	170	

## Versuchsbeispiel 2

Unter Verwendung eines im Ausführungsbeispiel 2 erhaltenen  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  wurde eine Anode hergestellt. Das Herstellungsverfahren war mit dem des Versuchsbeispiels 1 identisch.

Die Kathode wurde auf die gleiche Weise wie im Versuchsbeispiel 1 hergestellt.

Eine  $\text{LiClO}_4$ -Lösung bei einer Konzentration von 1 mol/dm<sup>3</sup> in Ethylencarbonat und Diethylcarbonat (Volumenverhältnis von 1:1) wurde als Elektrolytlösung verwendet.

Unter Verwendung dieser Anode, Kathode und Elektrolytlösung wurde eine Lithiumionen-Batterie hergestellt. Mit dieser Lithiumionen-Batterie wurden unter Bedingungen, die mit denen des Versuchsbeispiels 1 identisch waren, Ladungs/Entladungs-Tests durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Ladungs/Entladungs-Tests sind in Fig. 6 angegeben.

Es ist ersichtlich, daß dieses  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  nach wiederholter Ladung und Entladung nur einen geringen Abfall in der Entladungskapazität ergibt, und deshalb stabile Eigenschaften aufweist.

## Versuchsbeispiel 3

Unter Verwendung des im Ausführungsbeispiel 4 erhaltenen  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  wurde auf die gleiche Weise wie im Versuchsbeispiel 1 eine Anode hergestellt.

Die Kathode wurde durch Verpressen von metallischem Lithium mit einem Gitter aus rostfreiem Stahl hergestellt.

Eine Lösung von  $\text{LiPF}_6$  in einer Konzentration von 1 mol/dm<sup>3</sup> in Ethylencarbonat und Diethylcarbonat (Volumenverhältnis von 1:1) wurde als Elektrolytlösung verwendet.

Unter Verwendung dieser Anode, Kathode und Elektrolytlösung wurde eine Li-Batterie hergestellt.

Mit dieser Lithiumionen-Batterie wurden Ladungs/Entladungs-Tests durchgeführt. Die Ladungs/Entladungs-Tests wurden wiederholt unter solchen Bedingungen durchgeführt, daß die Ladungs/Entladungs-Stromdichte 0,4 mA/cm<sup>2</sup> (40 mA/g) betrug und die Spannung innerhalb eines Bereichs von 3,3–4,5 V war. Die Ergebnisse der Ladungs/Entladungs-Tests sind in Fig. 7 dargestellt. Wie in Fig. 7 dargestellt, behält die Lithiumionen-Batterie, die das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  verwendet, auch nach wiederholtem Laden und Entladen eine stabile Entladungskapazität. Es ist deshalb ersichtlich, daß dieses  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  als Material für Elektroden von Sekundärbatterien geeignet ist.

1. Verfahren zur Herstellung von als Elektrodenmaterialien für Li-Batterien verwendeten Li-Mischoxiden, die Li und ein oder mehrere Elemente M enthalten (wobei M ein oder mehrere Elemente ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Mn, Ni, Co, Fe, V, Ti, Sc, Y und Al bedeutet), **dadurch gekennzeichnet**, daß man eine Ausgangsmaterialmischung, in der eine Verbindung als Li-Quelle und eine Verbindung als M-Quelle in einem bestimmten Verhältnis von Li zu M gemischt sind, in einer inerten Atmosphäre pulverisiert und mischt, wodurch eine chemische Umsetzung verursacht wird, und das Pulverisieren, Mischen und Umsetzenlassen fortsetzt, bis kein Ausgangsmaterial mehr festgestellt wird, und anschließend eine Hitzebehandlung durchführt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Li-Quelle Lithiumhydroxid ist, und M ein Element ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Mn, Ni, Co und Ti.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Li-Quelle metallisches Lithium und/oder Lithiumcarbonat ist, und M ein Element ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Mn, Ni, Co und Ti ist.

4. Herstellungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Bestimmung des Ausgangsmaterials mittels Röntgenstrahlbeugungsanalyse durchgeführt wird.

5. Verfahren zur Herstellung von als Elektrodenmaterialien in Li-Batterien verwendeten Li-Mischoxiden mit der Zusammensetzung  $\text{Li}_{0,33}\text{MnO}_2$ , dadurch gekennzeichnet, daß man eine Ausgangsmaterialmischung, in der Mangan(IV)-oxid und/oder Manganoxyhydroxid mit Lithiumhydroxid so gemischt sind, daß das Li:Mn-Atomverhältnis im Bereich von 1–1,2:3 liegt, in einer inerten Atmosphäre pulverisiert und mischt, wodurch eine chemische Umsetzung verursacht wird, und das Pulverisieren, Mischen und Umsetzenlassen fortsetzt, bis kein Ausgangsmaterial mehr festgestellt wird, und anschließend eine Hitzebehandlung bei einer Temperatur von 350°C oder weniger durchführt.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Pulverisieren und Mischen einer Temperatur von 350°C oder weniger durchgeführt wird.

7. Verfahren zur Herstellung von als Elektrodenmaterialien in Li-Batterien verwendeten Li-Mischoxiden mit der Zusammensetzung  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , dadurch gekennzeichnet, daß man eine Ausgangsmaterialmischung, in der Mangan(IV)-oxid und/oder Manganoxyhydroxid mit Lithiumhydroxid so gemischt sind, daß das Li:Mn-Atomverhältnis im Bereich von 1–1,2:2 liegt, in einer inerten Atmosphäre pulverisiert und mischt, um eine chemische Umsetzung zu verursachen, und das Pulverisieren, Mischen und Umsetzenlassen solange fortsetzt bis kein Ausgangsmaterial mehr festgestellt wird, und anschließend eine Hitzebehandlung bei einer Temperatur im Bereich von 450–750°C durchführt.

8. Verfahren zur Herstellung von als Elektrodenmaterialien in Li-Batterien verwendeten Li-Mischoxiden mit der Zusammensetzung  $\text{LiNiO}_2$ , dadurch gekennzeichnet, daß man eine Ausgangsmaterialmischung, in der Nickel(II)-oxid und/oder Nickel(II)-hydroxid mit Lithiumhydroxid so gemischt sind, daß das Li:Ni-Atomverhältnis im Bereich von 1–1,2:1 liegt, in einer inerten Atmosphäre pulverisiert und mischt, wodurch eine chemische Umsetzung verursacht wird, und das

Pulverisieren, Mischen und Umsetzenlassen fortsetzt, bis kein Ausgangsmaterial mehr festgestellt wird, und anschließend eine Hitzebehandlung bei einer Temperatur im Bereich von 450 bis 750°C durchführt.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Hitzebehandlung in einer Sauerstoffatmosphäre durchgeführt wird.

10. Verfahren zur Herstellung von als Elektrodenmaterialien in Li-Batterien verwendeten Li-Mischoxiden mit der Zusammensetzung  $\text{LiCoO}_2$ , dadurch gekennzeichnet, daß man eine Ausgangsmaterialmischung, in der metallisches Kobalt und/oder Kobalt(II)-oxid mit Lithiumhydroxid so gemischt sind, daß das Li : Co-Atomverhältnis im Bereich von 1-1,2 : 1 liegt, in einer inerten Atmosphäre pulverisiert und mischt, wodurch eine chemische Umsetzung verursacht wird, und das Pulverisieren, Mischen und Umsetzenlassen fortsetzt, bis kein Ausgangsmaterial mehr festgestellt wird, und anschließend eine Hitzebehandlung bei einer Temperatur im Bereich von 450 bis 750°C durchführt.

11. Verfahren zur Herstellung von als Elektrodenmaterialien in Li-Batterien verwendeten Li-Mischoxiden mit der Zusammensetzung  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ , dadurch gekennzeichnet, daß man eine Ausgangsmaterialmischung, in der metallisches Titan und/oder Titanoxid mit Lithiumhydroxid so gemischt sind, daß das Li : Ti-Atomverhältnis im Bereich von 1-1,2 : 2 liegt, in einer inerten Atmosphäre pulverisiert und mischt, wodurch eine chemische Umsetzung verursacht wird, und das Pulverisieren, Mischen und Umsetzenlassen fortsetzt, bis kein Ausgangsmaterial mehr festgestellt wird, und anschließend eine Hitzebehandlung bei einer Temperatur im Bereich von 450 bis 750°C durchführt.

12. Li-Mischoxide, erhältlich nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11.

13. Verwendung eines Li-Mischoxids nach Anspruch 12 als Elektrodenmaterial in Li-Batterien.

Hierzu 7 Seite(n) Zeichnungen

FIG.1

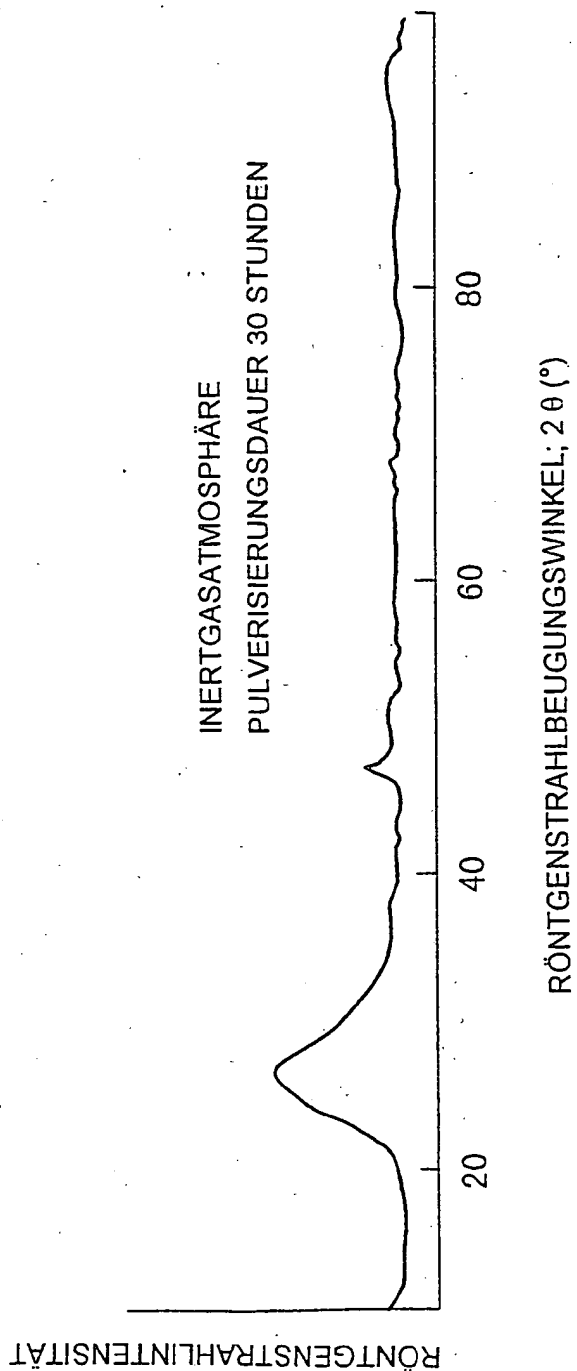




FIG.2

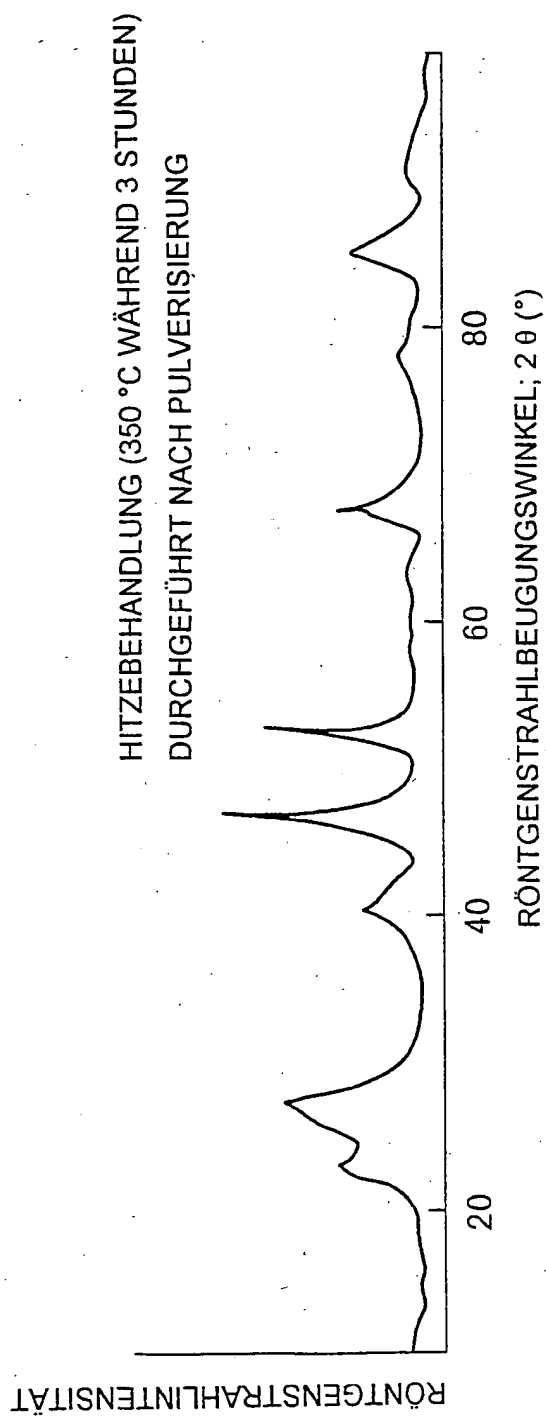


FIG.3

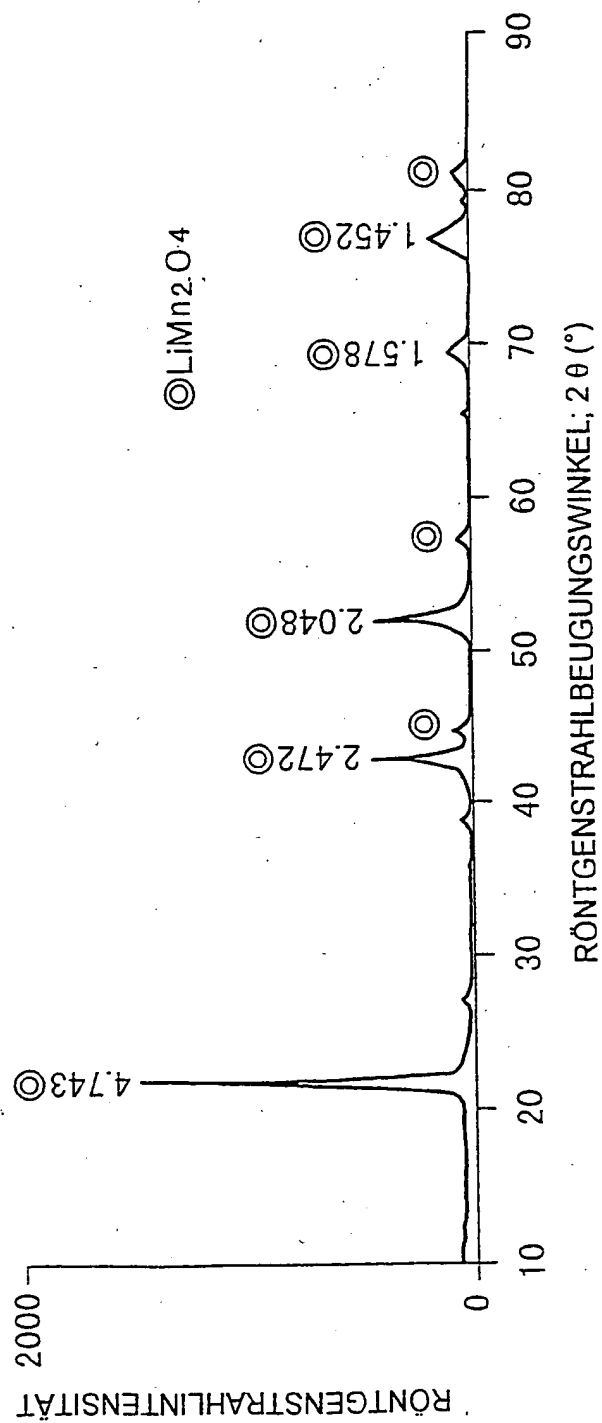


FIG. 4

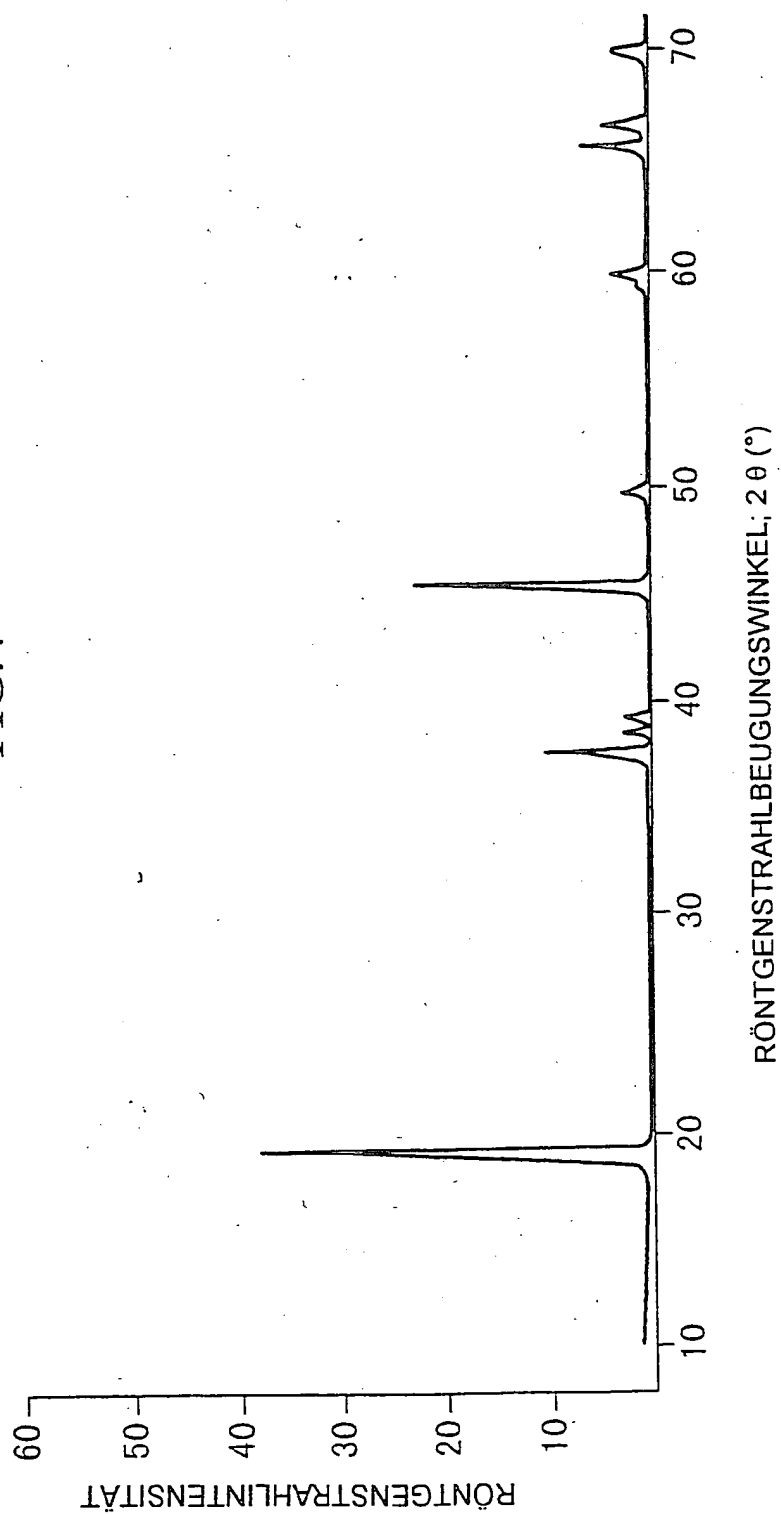


FIG.5

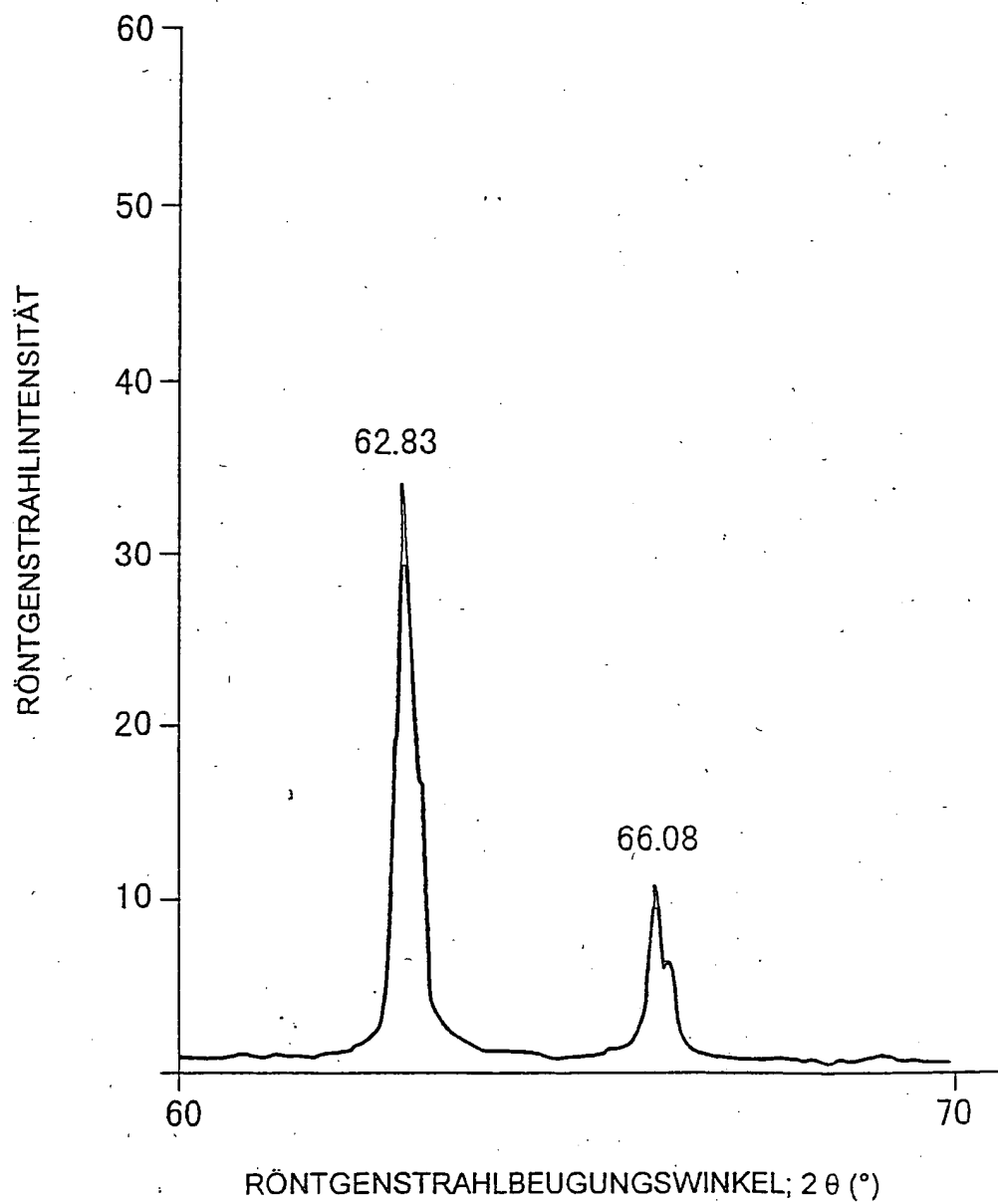


FIG.6

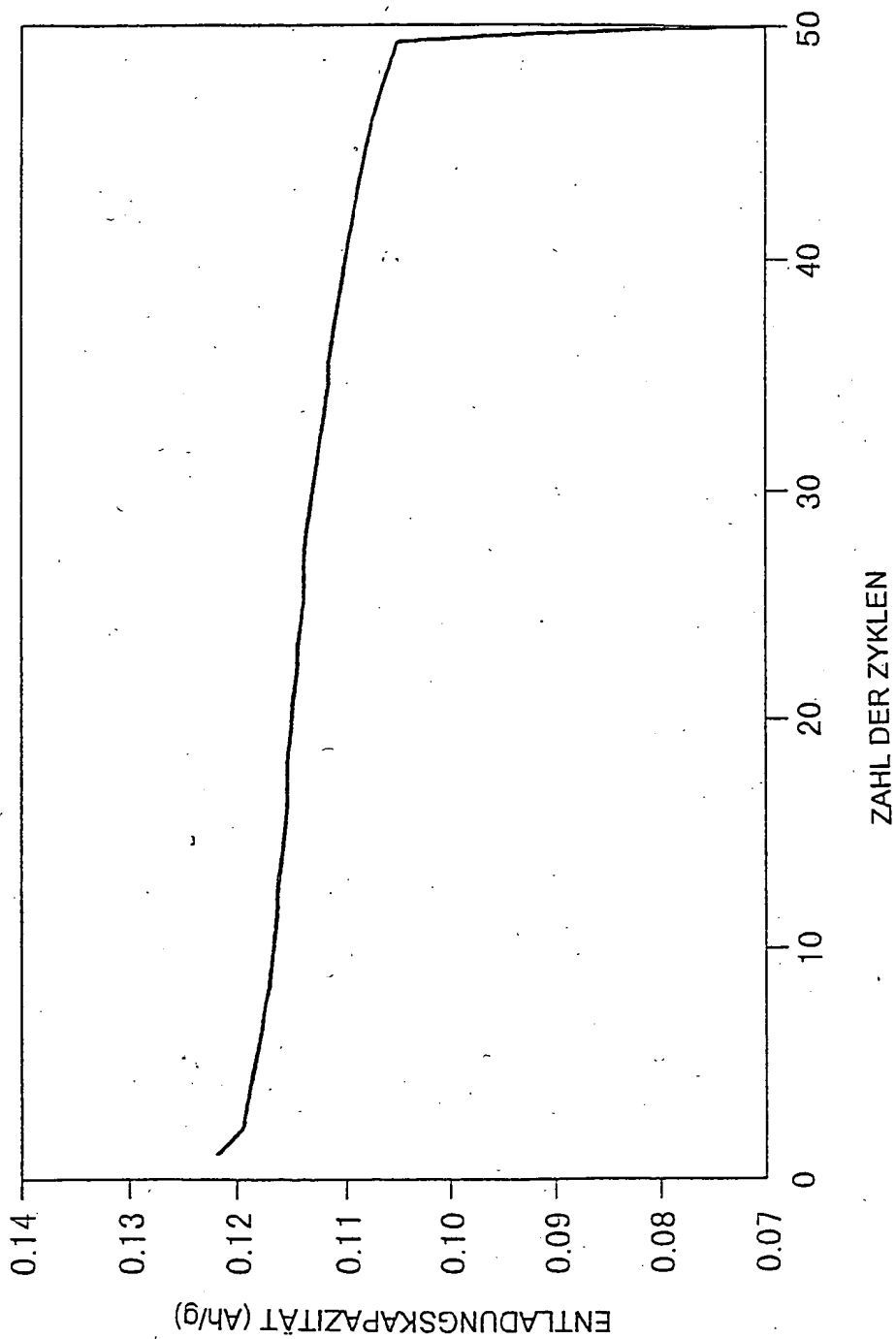


FIG. 7

